

PCT/JP03/15507

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09. 1. 2004

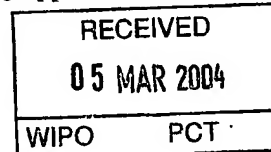
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 9月30日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-342206  
[ST. 10/C]: [JP2003-342206]

出 願 人  
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

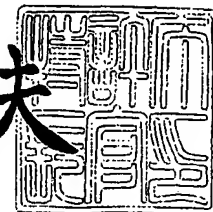


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3011672

【書類名】 特許願  
【整理番号】 03P01401  
【提出日】 平成15年 9月30日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G02N 13/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内  
    【氏名】 吉谷 博司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内  
    【氏名】 高橋 徹  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002174  
    【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社  
    【代表者】 大久保 尚武  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005083  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

表面に  $50\ \mu\text{m}$  以上の凹凸が観測されないように多数の樹脂微粒子が並べられた樹脂微粒子の表面に、接触角測定温度での表面張力が水より大きい液体の液滴を形成し、該液滴の樹脂微粒子に対する接触角を計測することを特徴とする樹脂微粒子の接触角の測定方法。

**【請求項 2】**

接触角測定温度での表面張力が水より大きい液体が無機電解質水溶液であることを特徴とする請求項 1 記載の接触角測定方法。

**【請求項 3】**

樹脂微粒子の粒子径が  $1\sim 8\ \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の接触角測定方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】樹脂微粒子の接触角の測定方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂微粒子の接触角の測定方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、樹脂微粒子は他の材料（媒体等）に混合されて用いられる場合が多く、この際には、微粒子表面と媒体との相互作用が非常に重要である。例えば、樹脂微粒子が塗料やインクに使用される場合、微粒子表面とビヒクルとの親和性が悪いと微粒子が均一に分散され難く色むらを起こしたり、微粒子が凝集し塗装性や印刷性が低下したりする。また、微粒子が樹脂等に添加された場合、微粒子と樹脂との親和性が悪いと添加された微粒子の効果が十分に発揮されないばかりか、衝撃強度等が低下したりする。

【0003】

特に、樹脂微粒子が液晶表示素子のスペーサ等に使用される場合には、微粒子表面と散布の際に用いられる散布液との相互作用、微粒子表面と液晶表示素子に用いられる液晶との相互作用は非常に重要である。即ち、散布液との親和性が悪いと散布液中で微粒子が均一に分散し難く凝集しやすい。このような凝集が起これば凝集した微粒子が基板状に散布され、液晶表示素子のギャップ不良や色抜け等が起こってしまう。また、液晶表示素子中において微粒子表面と液晶との相互作用が適性でないと色ムラ、色抜け等が生じ液晶表示素子として使用できなくなってしまう。従って、液晶表示素子に用いられる液晶とスペーサとして用いられる樹脂微粒子表面との相互作用は非常に重要であり、樹脂微粒子表面の状態を精密に制御する必要がある。

【0004】

上記相互作用を精密に制御するためには、樹脂微粒子表面の特性を正確に把握する必要がある。しかしながら、これまで微粒子表面の接触角を測定する方法がなく、間接的な方法が用いられてきた。即ち、微粒子の表面の接触角を評価する手段としては、微粒子表面を形成しているのと同様の材料を用いて、微粒子表面と同様な表面を有する板状のサンプル等を作成し、板状サンプル表面の接触角を測定し、板状サンプルの接触角を微粒子の表面の接触角とする間接的な方法が採られていたが、板状のサンプルを作成するのが困難であったり、板状サンプルの表面状態が微粒子表面と必ずしも同様であるといえず、微粒子表面の接触角を直接測定する方法が望まれていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記現状に鑑み、樹脂微粒子の接触角の測定方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

請求項1記載の発明は、表面に $50\mu\text{m}$ 以上の凹凸が観測されないように多数の樹脂微粒子が並べられた樹脂微粒子の表面に、接触角測定温度での表面張力が水より大きい液体の液滴を形成し、該液滴の樹脂微粒子に対する接触角を計測する微粒子の接触角の測定方法である。

【0007】

請求項2記載の発明は、上記接触角測定温度での表面張力が水より大きい液体が無機電解質水溶液である請求項1記載の接触角測定方法である。

【0008】

請求項3記載の発明は、樹脂微粒子の粒子径が $1\sim 8\mu\text{m}$ である請求項1又は2に記載の接触角測定方法である。

## 【0009】

(本発明における接触角の定義)

本発明における樹脂微粒子表面の接触角とは、表面に  $50\mu\text{m}$  以上の凹凸が観測されないように多数の樹脂微粒子が並べられた樹脂微粒子の表面に対する接触角を表し、接触角測定用液体に対して微粒子は平面を形成しているとみなすことができ、以下の方法により測定される接触角を意味する。

## 【0010】

(測定方法の概略説明)

本発明における接触角の測定方法は、図1に模式的に示したように、表面に  $50\mu\text{m}$  以上の凹凸が観測されないように多数の樹脂微粒子が並べられた樹脂微粒子層の上に接触角測定温度での表面張力が水より大きい液体の液滴を形成させて該液滴と樹脂微粒子表面のなす角 ( $\theta$ ) を測定する方法である。樹脂微粒子層は単層であっても多層であってもよいが、多層の方がサンプル作成、測定が容易なので多層の状態での測定される。

## 【0011】

(微粒子の並べ方)

表面に  $50\mu\text{m}$  以上の凹凸が観測されないように多数の樹脂微粒子が並べられた樹脂微粒子層は例えば下記のようにして作製される。

## 【0012】

図1に模式的に示したように、微粒子を多層に並べるには、基材に粘着テープ等を貼り付けたり、基材をエッチングや機械加工等により、基材表面に一定の深さの溝を作成し、この溝全面に微粒子をまいた後に、スライドガラス等の表面が平滑な物で押さえつけ、そのままスライドガラスをスライドさせて厚さが一定で表面に  $50\mu\text{m}$  以上の凹凸が観測されないように多数の樹脂微粒子が並べられた樹脂微粒子層を形成することが出来る。

尚、この際、最外層のスペーサが互いに密に隣接して並んでいることが必要であり、この状態は顕微鏡で確認出来る。

## 【0013】

(接触角測定)

上記のようにして作成された、表面に  $50\mu\text{m}$  以上の凹凸が観測されないように多数の樹脂微粒子が並べられた樹脂微粒子層の上に接触角測定用液体を静かに垂らし、約  $1.5\text{mm}$  の液滴を作成し、市販の接触角測定器 (例えば、CONTACT ANGLE MEASURING SYSTEM G2 (KRUSS社製) 等) を使用し、モニターで確認しながら接触角が測定される。

接触角を測定する際の温度は、特に限定はされないが、温度により接触角が左右されるので、一定の温度下で測定する必要がある。通常、接触角の測定は、 $25^\circ\text{C}$  の室温下で行なわれる。

## 【0014】

(微粒子の種類)

本発明の樹脂微粒子としては特に限定されず、例えば、エチレン性不飽和基を有する単量体を重合させて得られる重合体、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられ、これら樹脂微粒子は表面修飾がなされていても良い。

上記樹脂微粒子の中でも、特に、表面特性を精密に制御する必要がある樹脂微粒子、例えば、液晶表示素子のスペーサーとして用いられる樹脂微粒子の接触角測定に特に適している。また、上記樹脂微粒子は表面修飾がされていてもよい。

## 【0015】

上記液晶表示素子のスペーサーとして用いられる微粒子は、その機械的強度を考えれば、エチレン性不飽和基を有する単量体を重合させて得られる重合体であって、そのエチレン性不飽和基を有する重合性単量体は、少なくとも  $20\text{重量}\%$  が、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体であることが好ましい。

## 【0016】

上記2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例

えば、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類；トリアリル（イソ）シアヌレート、トリアリルトリメリテート等；ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド等が挙げられる。なお、本明細書において（メタ）アクリレートなる表現は、アクリレート又はメタクリレートの意味を示すものとして用いることとする。

#### 【0017】

上記基材微粒子は、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体のみからなるものであってもよく、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体とその他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体とを共重合して得られるものであってもよい。

上記その他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系単量体、メチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート類等が挙げられる。上記2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体及びその他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0018】

上記基材微粒子は無色透明であってもよく、必要に応じて、公知の方法により着色されていてもよい。

着色に用いられる色素、顔料等は、市販されている通常の色素や、有機顔料、無機顔料を用いることができる。上記有機顔料としては、例えば、アニリンブラック、フタロシアニン系色素、アントラキノン系色素、ジアゾ系色素等が挙げられ、上記無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、表面修飾被覆体、金属塩類等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0019】

##### （表面修飾）

上記樹脂微粒子を表面修飾する方法としては、例えば、表面処理液中に浸漬させた後に乾燥して表面をコーティングする方法、表面に化学的に結合させる方法等が挙げられるが、処理層の均一性、安定性等から化学的に結合させる方法が好ましい。化学的に結合させる方法としては、例えば、還元性基を有する基材微粒子表面に重合性単量体を含浸した後、セリウム塩、過硫酸塩等の酸化剤を反応させることにより上記基材微粒子の表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として微粒子表面にグラフト重合層を形成する方法等が挙げられる。

#### 【0020】

##### （樹脂微粒子の微粒子径）

本発明の対象となる樹脂微粒子の粒子径については特に限定されないが、粒子径が大きくなると樹脂微粒子間の間隙が大きくなり、電解質水溶液が樹脂微粒子間に浸透し易くなり正確な測定が出来なくなる恐れがあり、1～8  $\mu\text{m}$  の樹脂微粒子に対しては粒子径に左右されずに測定できる。

#### 【0021】

##### （媒体の種類）

本発明の接触角の測定に用いられる液体としては、接触角測定温度での表面張力が水より大きく、上記多数の樹脂微粒子が並べられた表面に液滴を形成させることが出来る液体であれば特に問題はないが、無機電解質水溶液が好適に用いられる。

接触角の測定に使用される液体としては、一般的には水、酢酸メチル、酢酸エチル等の酢酸エステル類、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、メチルエチルケトン等のケトン類、ペンタン、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、2, 2, 2

ートリフルオロエチルメタクリレート、 $\beta$ -（パーフルオロオクチル）エチルメタクリレート等のフッ素化合物類等が挙げられるが、上記有機化合物は、沸点が低く蒸発速度が速すぎたり、微粒子間へ容易に浸透し表面に液滴が形成されなかったり、液滴が形成されてもすぐに微粒子間へ浸透してしまい好ましくない。また、通常の水も、微粒子間に容易に浸透し良好な液滴が形成されない。

#### 【0022】

（電解質の種類と量）

上記電解質の種類としては、Na、Li、K、Mg、Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Sn、Zn、Ba、Ca、Al等の金属の塩化物、臭化物、沃化物、水酸化物、硫化物、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩等が挙げられるが、溶解性、腐食性、取り扱いやすさ等からNa、Li、K等の塩化物、硫酸塩、炭酸水素塩等が好適に用いられる。具体的には、例えば、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムが好適に用いられる。

これら電解質の添加量は、特に限定されず、測定される微粒子の表面状態に応じて決定されればよく、接触角測定温度での表面張力が水より大きいように調製される。

#### 【0023】

（作用）

本発明の樹脂微粒子の接触角を測定する方法は、電解質水溶液を用いることにより、樹脂微粒子の接触角を測定することを可能にしたのである。接触角測定の際に通常用いられる有機液体や水等を用いた場合には、蒸発してしまったり、有機溶剤や水等が微粒子間の隙間に浸透してしまったりして良好な液滴が形成できない。しかしながら、表面に50 $\mu$ m以上の凹凸が観測されないように多数の樹脂微粒子をの表面を作成し、該表面上に電解質水溶液の液滴を形成することにより接触角の測定が可能となった。

【発明の効果】

#### 【0024】

本発明の樹脂微粒子の測定方法は上述のとおり、表面に50 $\mu$ m以上の凹凸が観測されないように多数の樹脂微粒子が並べられた樹脂微粒子の表面に、接触角測定温度での表面張力が水より大きい液体の液滴を形成し、該液滴の樹脂微粒子に対する接触角を計測する方法なので、樹脂微粒子の接触角が測定できる。

【実施例】

#### 【0025】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0026】

（樹脂微粒子1の作製）

ポリビニルピロリドン（分子量4万）7.2重量部及びエアロゾールOT（和光純薬工業社製）2重量部に、スチレン60重量部及びエタノール360重量部を加え均一に攪拌し。アゾビスイソブチロニトリル1.0重量部を加えて、窒素気流下で65℃まで昇温を行い、そのまま15時間反応を行い、平均粒子径0.85ミクロン、Cv値2.1の種粒子を得た。

上記種粒子4重量部にイオン交換水600重量部とラウリル酸ナトリウム2重量部を加え均一に分散させた。スチレン100重量部、イソミルアセテート50重量部、ベンゾイルパーオキサイド10重量部、イオン交換水1500重量部、及びラウリル酸ナトリウム4重量部を加え、超音波処理を行い乳化液を作成した。

得られた乳化液を種粒子分散液に加え、35℃で4時間攪拌することで、単量体は完全に種粒子に吸収された。この分散液にけん化度87.9%のポリビニルアルコール（日本合成化学工業社製、GH-20）の5%水溶液800重量部を加えて、90℃で10時間反応を行った。

得られた微粒子を洗浄した後に分級操作を行い、平均粒子径：2.6 $\mu$ m、Cv値3.5%の樹脂微粒子1を得た。

## (樹脂微粒子2の作製)

けん化度87.9%のポリビニルアルコール(日本合成化学工業社製、GH-20)の3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン100重量部、ベンゾイルパーオキシド2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して、粒度調整を行い、その後、窒素気流下にて90℃で15時間反応を行った。洗浄、分級操作後、平均粒子径:4.0 $\mu$ m、CV値:5.0%の樹脂微粒子を得た。

## (樹脂微粒子3の作製)

樹脂微粒子2の作成において、ホモジナイザーの攪拌条件を変更する以外は実施例2と同様にして平均粒子径:5.0 $\mu$ m、CV値:5.0%の樹脂微粒子3を得た。

## (樹脂微粒子4の作製)

樹脂微粒子2の作成において、ホモジナイザーの攪拌条件を変更する以外は実施例2と同様にして平均粒子径:6.0 $\mu$ m、CV値:5.0%の樹脂微粒子4を得た。

## (樹脂微粒子5の作製)

樹脂微粒子2の作成において、ホモジナイザーの攪拌条件を変更する以外は実施例2と同様にして平均粒子径:7.0 $\mu$ m、CV値:5.0%の樹脂微粒子5を得た。

## (樹脂微粒子6の作製)

ジビニルベンゼン90重量部、顔料としてアントラキノレッド2重量部、フタロシアニブルー2重量部、フタロシアニングリーン2重量部、カーボンブラック2重量部、ベンゾイルパーオキシド2重量部の混合液をサンドミルにて30分間混合し顔料を分散させた。

次に、けん化度87.9%のポリビニルアルコール(日本合成化学工業社製、GH-20)の3%水溶液800重量部に、上記の顔料が分散された液100重量部を加えてホモジナイザーにて攪拌して、粒度調整を行い、その後、窒素気流下にて90℃で15時間反応を行った。洗浄、分級操作後、平均粒子径:6.0 $\mu$ m、CV値:3.0%の着色樹脂微粒子6を得た。

## (樹脂微粒子7の作製)

セパラブルフラスコに、上記樹脂微粒子3を50重量部、ジメチルホルムアミド150重量部、メチルメタクリレート10重量部、イソブチルメタクリレート60重量部、ラウリルメタクリレート20重量部、ポリエチレングリコールメタクリレート(日本油脂社製、ブレンマーPEM-100)10重量部を投入し、ソニケータにより充分に分散させた後、均一に攪拌を行った。反応系中に窒素ガスを導入して窒素置換を行い、系の温度を50℃にした後、1Nの硝酸水溶液100gに2.15gの硝酸セリウムアンモニウムを溶解させた液を添加し、5時間反応させた。反応終了後、洗浄を行い、メタノールで溶剤置換した後、乾燥し親水化処理表面を有する樹脂微粒子7を得た。

## 【0027】

## (接触角の測定)

上記で得られた7種類の樹脂微粒子を用いて、表1、2に示す測定液を用いて下記の方法により接触角の測定を行った。結果を表1、2にしました。

## (測定方法)

ガラス上に深さ200 $\mu$ mの溝をエッチングにより形成し、溝の中にスペーサを満たし、もう1枚のスライドガラスで押さえつけ、そのままスライドガラスをスライドさせて約200 $\mu$ mの厚さとなったスペーサ層を作製した。また、測定試料は、微粒子が複数層で、最外層のスペーサが互いに密に隣接して並んでいることを顕微鏡で確認した。

上記のスペーサの上に、液滴の直径が約1.5mmになるように塩化ナトリウムの10%水溶液の液滴を形成し、CONTACT ANGLE MEASURING SYSTEM G2(KRUS社製)を用いて、モニターで確認しながら接触角を測定した。なお、接触角測定は20℃の室温下で行なった。

## 【0028】



【表1】

樹脂	種類		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
			1	2	3	4	5	6	7
微粒子	粒子径 ( $\mu\text{m}$ )		2.6	4.0	5.0	6.0	7.0	6.0	5.0
	使用媒体		水	水	水	水	水	水	水
測定液	電解質種類		NaCl	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	NaCl	NaCl
	電解質濃度 (%)		10	10	10	10	10	10	10
	表面張力 ( $\text{mN/m}$ )		75.7	74.5	74.5	74.5	74.5	75.7	75.7
結果	平均 接触角 (度)		145.6	144.4	144.4	144.4	144.4	140.1	114.4
	$R_{\text{max}}$		0.3	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4

【0029】

【表2】

	比較例						
	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
樹脂	1	2	3	4	5	6	7
微粒子							
種類							
粒子径	( $\mu\text{m}$ )						
使用媒体	水	水	水	酢酸エチル	沃化メソ	水	水
測定液							
電解質種類	無し	無し	無し	—	—	無し	無し
電解質濃度	(%)	—	—	—	—	—	—
表面張力	( $\text{mN/m}$ )	7.2	7.2	23.4	66.2	7.2	7.2
結果							
接触角	平均	粒子間隙中	粒子間隙中	乾燥が早す	粒子間隙中	粒子間隙中	粒子間隙中
	$R_{\text{max}}$	へ浸透	へ浸透	ぎた	へ浸透	へ浸透	へ浸透

【図面の簡単な説明】

【0030】

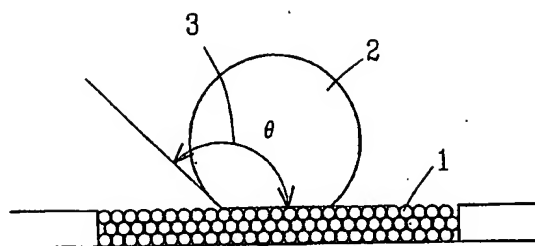
【図 1】微粒子の接触角の測定方法を説明するための模式図。

【符号の説明】

【0031】

- 1 樹脂微粒子表面
- 2 液滴
- 3 接触角 ( $\theta$ )

【書類名】図面  
【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

樹脂微粒子の接触角の測定方法の提供

【解決手段】

表面に  $50\text{ }\mu\text{m}$  以上の凹凸が観測されないように多数の樹脂微粒子が並べられた樹脂微粒子の表面に、接触角測定温度での表面張力が水より大きい液体の液滴を形成し、該液滴の樹脂微粒子に対する接触角を計測する微粒子の接触角の測定方法。

【選択図】 なし

特願2003-342206

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏名

積水化学工業株式会社